

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-241418

(P2003-241418A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int. CL<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/08

識別記号

3 6 5

F I

G 0 3 G 9/08

7-71-1 (参考)

3 6 5 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-39965 (P2002-39965)

(22) 出願日 平成14年2月18日 (2002.2.18)

(71) 出願人 390028897

阪本薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区淡路町1丁目2番6号

(72) 発明者 栗山 重平

兵庫県赤穂市木津1325番93号 阪本薬品工

業株式会社赤穂研究室内

(72) 発明者 阪本 光宏

兵庫県赤穂市木津1325番93号 阪本薬品工

業株式会社赤穂研究室内

(74) 代理人 300088360

田村 克之

Fターム(参考) 2H005 AAG6 CA30 DA06

(54) 【発明の名称】 トナー用低温定着性、耐ブロッキング性改善剤

(57) 【要約】

【課題】トナーの定着温度を低下させ、且つ、ブロッキングを防止する効果に優れた低温定着性、耐ブロッキング性改善剤を提供すること、及び低温定着性、耐ブロッキング性改善剤を含有するバインダー樹脂及びバインダー樹脂を含有し、低温定着性、耐ブロッキング性に優れたトナーを提供することを目的とする。

【解決手段】トナーの低温定着性、耐ブロッキング性改善剤として、構成脂肪酸が2種以上の脂肪酸からなるポリグリセリン脂肪酸エステルを用いることを特徴とし、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルをトナーに配合することにより、トナーの低温定着性、耐ブロッキング性が向上する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー用低温定着性、耐ブロッキング性改善剤として用いられることを特徴としたポリグリセリン脂肪酸エステル。

【請求項2】 ポリグリセリン脂肪酸エステルの構成脂肪酸が、炭素数8～22の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸より2種以上選ばれることを特徴とした請求項1記載のポリグリセリン脂肪酸エステル。

【請求項3】 請求項1及び2記載のポリグリセリン脂肪酸エステルを含有するトナー用のバインダー樹脂。

【請求項4】 請求項3記載のバインダー樹脂を用いたトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真などにおいて、静電荷像の現像に使用するトナーの低温定着性及び耐ブロッキング性を改善する効果を持つポリグリセリン脂肪酸エステル及びこのポリグリセリン脂肪酸エステルを含有するバインダー樹脂及びトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真方式による普通紙のコピー機、レーザープリンターなどの現像剤として、トナーが用いられている。トナーの製造方法には、機械的粉碎法、重合法、粉霧乾燥法などがあり、それぞれ特徴を持っている。しかし、安全性、品質の安定性、生産効率の面で、現在ほとんどのトナーは機械的粉碎法で生産されている。機械的粉碎法とは、バインダー樹脂中に結着樹脂や着色剤などの各成分を溶融混練させ、粉碎、分級してトナーを製造する方法であるが、粉碎法で製造されたトナーは、最終的に機械的な力で微粒子化されるため、トナー粒子の粒径が不均一となる。粒径が不均一であると、トナーの流動性や摩擦帯電性が悪化するため、良好な繊細画像は得られにくい欠点を持つ。一方、重合法は粒子の均一性を向上できる方法であり、均一な球形のトナーが得られるため、従来の粉碎法トナーよりも高性能の機能を有するトナーを製造できる。重合法とは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤などを含有する単量体混合物を重合することによりトナーを得る方法である。

【0003】ところで、最近パソコンの普及と共に、レーザープリンター、デジタル複合機用のトナーとして、省エネルギーに寄与できること、印字及び複写の高速化に対応できること、フルカラー化に対応できることなどトナーに要求される項目が高度なものになってきている。コピー機やプリンターで最もエネルギーを消費する部分はトナーの紙への定着工程であるが、省エネルギーのためには定着工程の定着ロール温度を低くすることが必要である。また、定着工程で紙に与えられる熱量に自ずと限界があるため、各種マシンを高速化するためには紙面温度を低下させる必要があり、この点よりも低温定

着化が求められる。一方、トナーの紙への定着温度を下げるには、バインダー樹脂のガラス転移温度を低下することで可能となるが、ガラス転移温度を下げることで、マシン内などでトナーが固まってしまうブロッキング問題が起こる。

【0004】この低温定着性の付与と、ブロッキング防止の相反する課題を解決する方法として、バインダー樹脂に融点50～150℃の低分子量エステル化合物を配合する方法（特開昭63-66563号公報）やポリグリセリン部分エステルを配合する方法（特開平4-194948号公報）などが提案されているが、これらの方法では、熱溶融特性は良くなるものの用紙との接着性が乏しくなり、低温定着性は改善されたとは言えなかった。また、何れのトナーも粉碎法により製造されることを前提としているため、重合法による製造には不向きであった。また、トナー粒子をガラス転移温度の高いポリマーで被覆したコア・シェル構造を有するカプセルトナーが提案されている（特開昭59-62870号公報、特開平6-118699号公報）。この手法は、粉碎法、重合法何れの方法にも適用可能であるが、定着温度を下げるためにトナー粒子のガラス転移温度を下げるとトナー特性が十分に確保できず、より高い性能や精細な画像の要求には応えきれないのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、トナーの製造方法に関わらず、トナーの定着温度を低下させ、かつブロッキングを防止する効果に優れた低温定着性、耐ブロッキング性改善剤を提供することにある。さらに、本発明は低温定着性、耐ブロッキング性改善剤を含有するバインダー樹脂及びバインダー樹脂を含有し、低温定着性、耐ブロッキング性に優れたトナーを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、構成脂肪酸が炭素数8～22の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸より2種以上からなるポリグリセリン脂肪酸エステルによって、上記の課題を解決することができるという知見を見出した。

【0007】また本発明は、上記トナーの低温定着性、耐ブロッキング性改善剤であるポリグリセリン脂肪酸エステルを使用したバインダー樹脂およびこのバインダー樹脂を含んでなるトナーを対象としたものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるポリグリセリン脂肪酸エステルの構成脂肪酸は、炭素数8～22の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸であり、好ましくは、14～22の飽和脂肪酸より2種類以上配合したものが良い。

【0009】本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルに

使用するポリグリセリンは、水酸基価から算出した平均重合度2以上であれば良く、好ましくは2～15の範囲である。

【0010】本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルのポリグリセリンに対する脂肪酸のエステル化率は、10重量%以上であればトナーの低温定着性、耐ブロッキング性を改善する効果を有するが、好ましくは70重量%以上である。特に、重合法によって製造されるトナーにあっては、90重量%以上が望ましい。エステル化率が90重量%未満であると、懸濁重合または乳化重合などの重合工程に影響を及ぼす可能性があり、本発明の効果が期待できない。

【0011】また、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルは、バインダー樹脂100重量部に対し3重量部～35重量部が配合される。配合量が3重量部未満ではトナーの低温定着性、耐ブロッキング性がほとんど向上しない。

【0012】本発明におけるバインダー樹脂として、スチレン・アクリル共重合樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられるがこれに限定するものではない。

【0013】本発明のトナーとは、着色剤や帯電防止剤、離型剤などをバインダー樹脂中に分散させた一般的に「トナー」と呼ばれるものであれば良く、それが1成分トナーまたは2成分トナーであっても良い。さらには磁性を有するものであっても非磁性であっても良い。ま\*

表1

| 名称                     | 構成脂肪酸     |      | ポリグリセリンの<br>平均重合度(注) | 平均エステル化率 |
|------------------------|-----------|------|----------------------|----------|
|                        | 炭素数       | モル比率 |                      |          |
| ポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネート | C16／C22   | 1／2  | 6                    | 95%      |
| ポリグリセリンテトラステアレート／オレート  | C18／C18:1 | 2／1  | 2                    | 93%      |
| ポリグリセリンオクタステアレート       | C18       | 1    | 6                    | 94%      |
| ポリグリセリンテトラオレート         | C18:1     | 1    | 2                    | 92%      |
| ポリグリセリンモノパルミテート／ベヘネート  | C16／C22   | 1／2  | 10                   | 8%       |
| ポリグリセリンモノステアレート        | C18       | 1    | 10                   | 7%       |

(注)ポリグリセリンの水酸基価から算出された平均重合度

【0018】(実施例1) スチレン80.5部及びn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用単量体と、カーボンブラック7部、帯電防止剤1部、ジビニルベンゼン0.3部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー0.5部、ペンタエリスリトールテトラミステート15部、ポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネート15部を添加、混合、溶解してコア用重合性単量体組成物を得た。コア用重合性単量体組成物の調整は全て室温で行った。

【0019】他方、室温でイオン交換水250部に塩化マグネシウム9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調整した。この分散液の調整は全て室温で行った。

\*た、必要であれば二酸化ケイ素、金属石鹸、ポリオレフィンワックスなどのトナー用添加剤を配合しても良い。

【0014】また、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルが使用できるトナーの製造方法であるが、機械的粉碎法、粉霧乾燥法、重合法、マイクロカプセル法など限定されことなく適用することができる。

【0015】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、今回使用したポリグリセリンは、ジグリセリンS、ポリグリセリン#500、#750(いずれも阪本薬品工業(株)製)であり、水酸基価から算出した平均重合度は各々2, 6, 10である。以下、本発明の実施例及び比較例を示す。ただし、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0016】(ポリグリセリン脂肪酸エステルの合成) ポリグリセリン#500を100gとパルミチン酸123g、ベヘン酸326gを反応容器に入れ、触媒及び窒素気流下、240℃で反応させ、エステル化率約95%のポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートを得た。以下同様に、脂肪酸の種類及びポリグリセリンに対する脂肪酸のモル比率を変化させて製造したものを表1に示した。

【0017】

【表1】

※【0020】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温で上記コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌した。そこに重合開始剤としてn-ブチルパーオキシネオデカノエート6部添加後、エバラムイルダーを用いて15,000rpmの回転数で30分間高せん断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を10Lの反応器に入れ、60℃で重合反応を開始させた。次に、室温でメチルメタクリレート3部とイオン交換水30部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。このシェル用重合性単量体と水溶性開始剤として過硫酸アンモニウム0.3部を蒸留水65部に溶解し、これを反応器に入れ、4時間重合を継続した後、反応を停止しトナー粒子の水分散液を得た。

【0021】上記により得たコア・シェル型重合体粒子の水分散液を室温で攪拌しながら、硫酸により酸洗浄を行い、ろ過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えてスラリー化し、水洗浄を行った。その後、再度脱水と水洗浄を室温で数回繰り返して行い、固形分をろ過した後、乾燥機にて45℃で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。この重合体粒子100部に、室温で疎水化処理したコロイダルシリカ0.6部を添加し、ヘンシルミキサーを用いて混合して重合法トナーを調整した。

【0022】(実施例2) 実施例1において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートをポリグリセリントラステアレート／オレートに替えた。それ以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0023】(比較例1) 実施例1において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートをポリグリセリンオクタステアレートに替えた。それ以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0024】(比較例2) 実施例1において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートをポリグリセリントラオレートに替えた。それ以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0025】(比較例3) 実施例1において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートをポリグリセリンモノパルミテート／ベヘネートに替えた。それ以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0026】(比較例4) 実施例1において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートをポリグリセリンモノステアレートに替えた。それ以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0027】(比較例5) 実施例1において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートを用いなかった。それ以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0028】(実施例3) 粉碎トナーの常法により、スチレン成分80%、メタクリル酸メチル5%、アクリル酸n-ブチル15%、架橋性モノマーであるジビニルベンゼン0.2%からなるビニル系共重合体を製造した。このビニル系共重合体25部、ポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネート10部、マグネタイト60部、ポリプロピレンワックス2部、カーボンブラック2部、帯電防止剤1部をボールミルで粉碎混合した。その後、ロールミルで熔融混練し、冷却、粗粉碎後、ジェットミルで微粉碎してトナー用組成物を得た。さらに、このトナー用組成物に、疎水性シリカ微粉末0.3部を添加して粉碎法トナーを調整した。

【0029】(実施例4) 実施例3において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートをポリグ

リセリントラステアレート／オレートに替えた。それ以外は実施例3と同様にしてトナーを得た。

【0030】(比較例6) 実施例3において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートをポリグリセリンオクタステアレートに替えた。それ以外は実施例3と同様にしてトナーを得た。

【0031】(比較例7) 実施例3において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートをポリグリセリンモノステアレートに替えた。それ以外は実施例3と同様にしてトナーを得た。

【0032】(比較例8) 実施例3において使用したポリグリセリンオクタパルミテート／ベヘネートを用いなかった。それ以外は実施例3と同様にしてトナーを得た。

【0033】(試験方法) 本実施例では、以下の方法で評価した。

(低温定着性) 定着ロール部の温度を変化できるように改造した市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(8枚機)を用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度におけるトナーの定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙の黒ベタ領域において、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は次式から算出することができる。定着率(%) = (ID後 / ID前) × 100ここで、テープ剥離操作とは試験用紙の測定部分に粘着テープを貼り、一定圧力で付着させ、その後一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、反射式画像濃度測定器を用いて測定した。この定着試験において、定着率80%の定着ロール温度を現像剤の定着温度として評価した。結果を表2に示す。

【0034】(耐ブロッキング性) トナーを密閉可能な容器に入れて密閉した後、この容器を55℃の温度に保持した恒温水槽中に沈める。8時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内のトナーを42メッシュの篩上に移す。この際、容器内でのトナーの凝集構造を破壊しないように、容器内からトナーを静かに取り出し、かつ注意深く篩上に移す。そして、粉体測定機を用いて、強度4.5の条件で30秒間振動した後、篩上に残ったトナーの状態を観察した。トナー粒子に凝集(ケーキ化)が認められない場合を○で示し、凝集が認められる場合を×で示した。結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

表2

|      | 名称                     | 最低定着温度 | 耐ブロッキング性 |
|------|------------------------|--------|----------|
| 実施例1 | ポリグリセリンオクタバルミテート／ベヘネート | 135℃   | ○        |
| 実施例2 | ポリグリセリンテトラステアレート／オレート  | 120℃   | ○        |
| 実施例3 | ポリグリセリンオクタバルミテート／ベヘネート | 140℃   | ○        |
| 実施例4 | ポリグリセリンテトラステアレート／オレート  | 130℃   | ○        |
| 比較例1 | ポリグリセリンオクタステアレート       | 160℃   | ○        |
| 比較例2 | ポリグリセリンテトラオレート         | 120℃   | ×        |
| 比較例3 | ポリグリセリンモノバルミテート／ベヘネート  | 170℃   | ×        |
| 比較例4 | ポリグリセリンモノステアレート        | 165℃   | ×        |
| 比較例5 | BLANK                  | 140℃   | ×        |
| 比較例6 | ポリグリセリンオクタステアレート       | 170℃   | ○        |
| 比較例7 | ポリグリセリンモノステアレート        | 160℃   | ×        |
| 比較例8 | BLANK                  | 180℃   | ×        |

## 【0036】

【発明の効果】表2から明らかなように、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルを添加したトナーは、低温定着性、耐ブロッキング性両方の向上効果に優れていた。\*

\* 従って、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルを特定量配合することにより、低温定着性、耐ブロッキング性に優れたトナーが得られ、高速印刷用画像形成装置に好適に使用できる。